

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Applicant's or agent's file reference 4465-X-20.214 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/EP00/06507 | International filing date (day/month/year) 09 July 2000 (09.07.00) | Priority date (day/month/year) 30 July 1999 (30.07.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 21/16, C07C 1/20, 1/24 | | |
| Applicant SÜD-CHEMIE AG | | |

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.</p> |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |

| | |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Date of submission of the demand 19 February 2001 (19.02.01) | Date of completion of this report 09 November 2001 (09.11.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-15 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-5 _____, filed with the letter of _____ 08 October 2001 (08.10.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

Continuation of: Box I.5.

The amendments filed with the International Bureau under PCT Article 19(1) introduce substantive matter which, contrary to PCT Article 19(2), goes beyond the disclosure in the international application as filed. This finding relates to the indications concerning the limiting of the content of exchangeable iron ions (less than 2.5 wt.% and more than 0.027 wt.% Fe_2O_3).

The use of a disclaimer for delimiting over D9-D12 is not admissible, since those documents stem from the same specialised field and are therefore also relevant to inventive step.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|----------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 4 | YES |
| | Claims | 1-3, 5-6 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1-6 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-6 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1) Reference is made to the following documents:

D9: EP-A-0 925 829
D10: US-A-4 774 213
D11: WO-A-94/29020
D12: US-A-4 329 257.

2) **Novelty**

2.1 D9 (Example 5) discloses a method in which a mixture of smectite and iron oxide is treated with 32% sulphuric acid over a period of 8 hours at a temperature of 90°C. Consequently, in this method the iron ions are present in an acid solution.

D9 (paragraphs [0056] and [0064]-[0066]; Examples 1-3) also describes a method for the acid activation of phyllosilicates in which smectites with an iron content of 5-25 wt.% (calculated as Fe₂O₃) are treated with 20-35 wt.% sulphuric acid at a temperature of 80-95°C over a period of 3-20 hours. In this method the metal ions removed from the phyllosilicate must be present in solution.

PCT/EP 00/00507
D9 describes the use of such phyllosilicates for purifying aromatic hydrocarbons (paragraphs [0007] and [0008]).

- 2.3 D10 (column 5, lines 20-31) discloses the acid activation of a phyllosilicate followed by precipitation of the removed iron ions by neutralising the solution. This method therefore falls under Claim 1.
- 2.4 D11 (Example 1; Claim 11) also describes the acid activation of phyllosilicates by the removal of metal ions and their use as catalyst for the purification of aromatic hydrocarbons, for the alkylation of phenols, for the alkylation of benzenes and for the esterification of alcohols.
- 2.5 D12 describes the mixing of acid-activated clay (preferably montmorillonite; column 3, lines 2-31) with tungsten oxide (Example 1) or chromium oxide (Example 2) and the forming of said mixture to produce a contact element. The contact element is then treated with 20% hydrochloric acid at 100-110°C for 1 hour.

The catalysts described in D12 are used in the hydration of olefins (Claim 12).

- 2.6 Consequently, Claims 1-3 and 5-6 do not satisfy the criteria stipulated in PCT Article 33(2).

3) Inventive step

- 3.1 The subject matter of Claim 4 is novel over the aforementioned documents. The reuse of spent lye,

however, is trivial and does not involve an inventive step.

3.2 Consequently, Claims 1-6 do not satisfy the criterion stipulated in PCT Article 33(3).

4) Industrial applicability

4.1 The industrial applicability of the claimed method and the claimed use is acknowledged.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year) 07 May 2001 (07.05.01) | |
| International application No. PCT/EP00/06507 | Applicant's or agent's file reference 4465-X-20.214 |
| International filing date (day/month/year) 09 July 2000 (09.07.00) | Priority date (day/month/year) 30 July 1999 (30.07.99) |
| Applicant FLESSNER, Uwe | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

19 February 2001 (19.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Athina Nickitas-Etienne Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 4465-X-20.214 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06507 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/07/2000 |
| (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/07/1999 | |
| Anmelder SÜD-CHEMIE AG | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 197818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1978-32832A XP002148655 & JP 53 030996 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO), 23. März 1978 (1978-03-23) Zusammenfassung --- | 1-3,5,6 |
| X | US 2 840 618 A (OTTO FRIEDRICH HECHT) 24. Juni 1958 (1958-06-24) das ganze Dokument --- | 1,3,5,6 |
| A | US 4 193 454 A (GOLDSTEIN THEODORE P) 18. März 1980 (1980-03-18) das ganze Dokument --- -/-- | 1-3,5,6 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | <p> DATABASE WPI Section Ch, Week 197737 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1977-65855Y XP002148656 & JP 52 092891 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO), 4. August 1977 (1977-08-04) Zusammenfassung </p> <p>-----</p> <p> A US 2 985 595 A (GEORGE R. BOND JR.) 23. Mai 1961 (1961-05-23) </p> <p>-----</p> | 1-3,6 |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 53030996 A | 23-03-1978 | JP 1128634 C | 24-12-1982 |
| | | JP 57020854 B | 01-05-1982 |
| | | GB 1563593 A | 26-03-1980 |
| | | US RE31039 E | 21-09-1982 |
| | | US RE31038 E | 21-09-1982 |
| | | US RE31036 E | 21-09-1982 |
| | | US 4196102 A | 01-04-1980 |
| <hr/> | | | |
| US 2840618 A | 24-06-1958 | NONE | |
| <hr/> | | | |
| US 4193454 A | 18-03-1980 | US 4078991 A | 14-03-1978 |
| <hr/> | | | |
| JP 52092891 A | 04-08-1977 | JP 1047937 C | 28-05-1981 |
| | | JP 55037297 B | 26-09-1980 |
| | | GB 1563593 A | 26-03-1980 |
| | | US RE31039 E | 21-09-1982 |
| | | US RE31038 E | 21-09-1982 |
| | | US RE31036 E | 21-09-1982 |
| | | US 4196102 A | 01-04-1980 |
| <hr/> | | | |
| US 2985595 A | 23-05-1961 | NONE | |
| <hr/> | | | |

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT) T4



| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 4465-X-20.214 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06507 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/07/2000 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/07/1999 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J21/16 | | |
| Anmelder SÜD-CHEMIE AG et al. | | |

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Datum der Einreichung des Antrags 19/02/2001 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.11.2001 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Bessermann, S Tel. Nr. +49 89 2399 8401  |

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 eingegangen am 10/10/2001 mit Schreiben vom 08/10/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | | |
|--------------------------------|-----------------|---------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche | 4 |
| | Nein: Ansprüche | 1-3,5-6 |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche | |
| | Nein: Ansprüche | 1-6 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche | 1-6 |
| | Nein: Ansprüche | |

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Die nach Artikel 19(1) PCT beim Internationalen Büro eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 19(2) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen. Es handelt sich dabei um die Angaben zur Begrenzung des Gehalts an austauschbaren Eisenionen (weniger als 2,5 Gew.% und mehr als 0,027 Gew.% Fe_2O_3).

Die Verwendung eines Disclaimers zur Abgrenzung von D9-D12 ist nicht zulässig, da diese Dokumente aus demselben Fachgebiet stammen und deshalb auch für die erfinderische Tätigkeit relevant sind.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1) Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

| | |
|------|----------------|
| D9: | EP-A-0 925 829 |
| D10: | US-A-4 774 213 |
| D11: | WO 94/29020 |
| D12: | US-A-4 329 257 |

2) Neuheit

2.1 D9 (Beispiel 5) offenbart ein Verfahren, bei dem eine Mischung von Smektit und Eisenoxid über einen Zeitraum von 8h bei einer Temperatur von 90 °C mit 32%iger Schwefelsäure behandelt wird. Bei diesem Verfahren liegen somit Eisenionen in saurer Lösung vor.

D9 (Absätze [0056], [0064]-[0066]; Beispiele 1-3) beschreibt ferner ein Verfahren zur Säureaktivierung von Schichtsilikaten, bei dem Smektit mit einem Eisengehalt von 5-25 Gew.% (berechnet als Fe_2O_3) bei einer Temperatur von 80-95 °C über einen Zeitraum von 3-20 Stunden mit 20-35 Gew.% Schwefelsäure behandelt werden. Bei diesem Verfahren liegen notwendigerweise die aus dem

Schichtsilikat herausgelösten Metallionen in Lösung vor.

D9 beschreibt die Verwendung derartiger Schichtsilikate zur Reinigung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Absätze [0007],[0008]).

- 2.3 D10 (Spalte 5, Zeile 20-31) offenbart die Säureaktivierung eines Schichtsilikats sowie anschließendes Wiederauffällen der herausgelösten Eisenionen durch Neutralisieren der Lösung. Dieses Verfahren fällt somit unter Anspruch 1.
- 2.4 D11 (Beispiel 1; Anspruch 11) beschreibt ebenfalls die Säureaktivierung von Schichtsilikaten unter Herauslösen von Metallionen sowie den Einsatz als Katalysator für die Reinigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, für die Alkylierung von Phenolen, für die Alkylierung von Benzolen sowie für Veresterungen von Alkoholen.
- 2.5 D12 beschreibt das Vermischen von säureaktivierter Tonerde (bevorzugt Montmorillonit, Spalte 3, Zeile 2-31) mit Wolframoxid (Beispiel 1) oder Chromoxid (Beispiel 2) und Verformen zu einem Kontaktkörper. Der Kontaktkörper wird anschließend bei 100-110 °C während 1h mit 20%iger Salzsäure behandelt.

Die in D12 beschriebenen Katalysatoren werden in der Hydratisierung von Olefinen eingesetzt (Anspruch 12).

- 2.6 Aus diesen Gründen erfüllen die Ansprüche 1-3 sowie 5-6 nicht die Kriterien von Art. 33(2) PCT.

3) Erfinderische Tätigkeit

- 3.1 Der Gegenstand des Anspruchs 4 ist gegenüber den angeführten Dokumenten neu. Das Wiederverwenden von Ablaugen ist jedoch trivial und bedarf keines erfinderischen Schrittes.
- 3.2 Aus diesem Grund erfüllen die Ansprüche 1-6 nicht das Kriterium von Art. 33(3) PCT.

4) Gewerbliche Anwendbarkeit

- 4.1 Die gewerbliche Anwendbarkeit des beanspruchten Verfahrens / der beanspruchten Verwendung wird anerkannt.

Dipl.-Ing. R. SPLANEMANN
Dipl.-Chem. Dr. B. REITZNER
Dipl.-Ing. K. BARONETZKY
Dr. M. WESTENDORP, M.phil. (Cantab)

80469 MÜNCHEN 8. Oktober 2001
RUMFORDSTRASSE 7
TELEFON: +49(0)89 22 62 07
TELEFAX: +49(0)89 29 76 92

UNSERE AKTE: 4465-X-20.214

IHR ZEICHEN: PCT/EP00/06507
Süd-Chemie AG

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metallionen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Säureaktivierung in Anwesenheit von katalytisch wirksamen Eisen-, Aluminium- und/oder Cerionen durchführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen, katalytisch wirksamen Kationen enthaltenden Restlösung abtrennt, wobei der Gehalt an austauschbaren Eisenionen weniger als 2,5 Gew.-% und mehr als 0,027 Gew.-%, berechnet als Fe_2O_3 , beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Schichtsilicate aus der Gruppe der Smektite, Chlorite, Illite, Vermiculite der Serpentin-Kaolin-Gruppe, sowie der Sepiolith-Palygorskit-Gruppe verwendet, insbesondere Montmorillonit, Beidellit und Nontronit.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Säureaktivierung in Gegenwart der Aluminium-

und/oder Eisenionen enthaltenden Ablauge aus einer früheren Säureaktivierung durchführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die mit den katalytisch wirksamen Metallionen belegten säureaktivierten Schichtsilicate wäscht, trocknet und calciniert.

5. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 erhältlichen Katalysatoren für protonen- oder lewissäure-katalysierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und Aminen, für Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie für die Reinigung von Aromaten.

R/rs(P:)

CERTIFICATION

RWS SF Job No.: 87414

Lynch, Cox, Gilman & Mahan: P-1118
(Process for producing catalysts by acid activation)

I, KIMM ST. THOMAS, OF RWS GROUP, LLC, HEREBY CERTIFY THAT THE
FOLLOWING IS, TO THE BEST OF OUR KNOWLEDGE AND BELIEF, A TRUE,
COMPLETE AND ACCURATE ENGLISH - LANGUAGE TRANSLATION OF THE
ATTACHED GERMAN - LANGUAGE DOCUMENT.

RWS GROUP, LLC IS A MEMBER OF THE AMERICAN TRANSLATORS
ASSOCIATION (ATA).

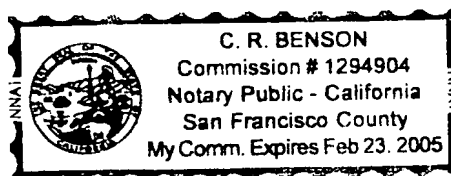
SAN FRANCISCO, CALIFORNIA

K. St. Thomas
K. St. Thomas

January 17, 2002

Subscribed and sworn to before me this 17th day of January, 2001

C. R. Benson
C. R. Benson, Notary Public



4465-X-20.214

PCT/EP00/06507

Süd-Chemie AG

Claims¹

1. Process for producing catalysts by acid activation of phyllosilicates and modification with catalytically active metal ions, characterized in that acid activation is carried out in the presence of catalytically active [iron ions,] aluminum ions, and/or cerium ions and the solution which forms during acid activation together with the remaining solution which contains the excess, catalytically active cations is separated. [, the content of exchangeable iron ions being less than 2.5% by weight and more than 0.027% by weight, computed as Fe_2O_3].

2. Process as claimed in claim 1, wherein phyllosilicates from the group of smectites, chlorites, illites, vermiculites of the serpentine-kaolin group, and of the sepiolite-palygorskite group, especially montmorillonite, beidellite and nontronite, are used.

3. Process as claimed in claim 1 or 2, wherein acid activation is carried out in the presence of liquor from an earlier acid activation, which liquor contains aluminum ions [and/or iron ions].

¹ [Translator's note: Bracketed material below was marked as deleted in original German]

4. Process as claimed in one of claims 1 to 3, wherein the acid-activated phyllosilicates coated with the catalytically active metal ions are washed, dried and calcinated.

5. Use of catalysts which can be obtained using the process as claimed in one of claims 1 to 4 for proton-catalyzed or Lewis acid-catalyzed reactions, especially for conversion of higher olefins with aromatic hydroxy compounds and amines, for esterification and dehydration reactions and for purification of aromatics.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/08796 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 21/16.** (72) Erfinder; und
C07C 1/20, 1/24 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FLESSNER, Uwe**
[DE/DE]; Hadrunstrasse 28, D-81375 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06507 (74) Anwälte: **SPLANEMANN, Rainer** usw.; Rumfordstrasse
7, D-80469 München (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 2000 (09.07.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): **MX, SK, US.**
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 914.8 30. Juli 1999 (30.07.1999) DE
Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6,
D-80333 München (DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATALYSTS BY ACID ACTIVATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYSATOREN DURCH SÄUREAKTIVIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing catalysts by the acid activation of sheet silicates and by covering them with catalytically active metal ions. The acid activation is performed in the presence of the catalytically active metal ions and the solution which results from the acid activation together with the residual solution which contains the excess catalytically active cations are separated. The catalysts can be used for proton and Lewis-acid catalysed reactions, in particular for reacting superior olefins with aromatic hydroxy compounds and amines, for esterification and dehydration reactions and for the purification of aromatics.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schicht-silicaten und Belegung mit katalytisch wirksamen Metallionen. Die Säureaktivierung wird in Gegenwart der katalytisch wirksamen Metallionen durchgeführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen katalytisch wirksamen Kationen enthaltenden Restlösung abgetrennt. Die Katalysatoren können für protonen- und lewissäure-katalysierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und Aminen, für Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie für die Reinigung von Aromaten verwendet werden.

WO 01/08796 A1

Patentanmeldung

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metallionen.

Katalysatoren auf der Basis von Schichtsilicaten, z. B. von Tonen, werden in vielen technischen Reaktionen eingesetzt. Natürlich vorkommende Tone, wie z.B. Montmorillonit, Kaolin oder Attapulgit, weisen aber zum Teil zu geringe Aktivitäten auf. Aus diesem Grund werden die Tone zur Herstellung von Katalysatoren oft durch Behandeln mit Säure aktiviert. Dabei kann auf der einen Seite die reine Belegung mit z.B. Schwefelsäure und zum anderen die Aktivierung durch eine Extraktion des Rohtons mit Säure, meist Schwefel- oder Salzsäure, erfolgen.

So wird nach der US-A-3,452,056 ein säurebelegter Montmorillonit-Katalysator (KSF/0) zur Alkylierung von Diphenylamin verwendet. Nach der US-A-5,672,752 wird für dieselbe Reaktion

ein säureextrahierter Montmorillonit verwendet. Katalysatoren dieses Typs sind unter der Handelsbezeichnung Retrol®, Fulcat® und K10 erhältlich. Nach der US-A-5,043,511 werden als Ersatz von korrosiven Homogenkatalysatoren, wie z.B. AlCl_3 oder BCl_3 , heterogene Katalysatoren eingesetzt, die durch Coextrusion von Tonen mit zwei verschiedenen Metallsalzen und thermischer Behandlung bei Temperaturen von 300°C bis 800°C hergestellt werden. Derart hergestellte Produkte werden als Katalysatoren für die Alkylierung von z.B. Benzol mit Olefinen verwendet.

Aber auch diese modifizierten Tone weisen Nachteile auf, wie z.B. eine rasche Deaktivierung oder ein aufwendiges Herstellungsverfahren, und es fehlte nicht an Bemühungen, diese zu eliminieren. So berichtet die US-A-2,464,127 von einem zweistufigen Verfahren mit dem Ziel, im Endprodukt der Säureaktivierung von Montmorillonit möglichst geringe Mengen Eisen zu erhalten. Nach der US-A-2,574,895 wird ein Teil der bei der Säurebehandlung extrahierten Salze wieder auf das montmorillonithaltige Material aufgefällt, wobei aber reduzierende Reagentien verwendet werden, die verhindern sollen, daß im Fällprozeß Eisen niedergeschlagen wird. Beiden Anmeldungen gemein ist das Bemühen, die Standzeit der resultierenden Katalysatoren durch eine verminderte Koksbildung zu erhöhen.

Die DE-A-1 271 682 beschreibt ein Verfahren zur Aktivierung von Montmorilloniten durch Säureextraktion in Anwesenheit von inerten organischen flüssigen Verbindungen. Zur Säureaktivierung werden starke Säuren, wie z.B. Salz- oder Schwefelsäure verwendet. Durch die Anwesenheit der organischen Bestandteile während des Säureaufschlusses des Tones werden die Netzebenenabstände des resultierenden Montmorillonit-Katalysators vergrößert, wodurch mehr Katalysezentren für das Substrat zugänglich werden. Die Katalysatoren nach der DE-A-1 271 682 werden zur Alkylierung von phenolischen Verbindungen eingesetzt.

Andere Wege der Aktivierung beschreibt die EP-A-352 878. Hierbei wird ein unbehandelter Ton durch Imprägnieren mit z.B. Zink-, Kupfer- oder Nickelsalzen belegt. Dabei werden organische Lösungen der Metallsalze verwendet; das Lösungsmittel wird nach der Imprägnierung destillativ entfernt. Nach der EP-A-144 219 und der EP-A-031 252 werden Rohtone durch eine ähnliche Imprägnierungstechnik bzw. durch einen Ionenaustausch aktiviert. Beim Ionenaustausch werden die natürlichen Interkalat-Kationen der Mineralien, hauptsächlich Natrium, Calcium und Magnesium, gegen katalytisch aktive Metalle substituiert. Nachteilig bei diesen Verfahren ist jedoch, daß die derart hergestellten Katalysatoren ein zu geringes Porenvolumen besitzen. Dies bedeutet somit, daß den Substraten nur die äußere Oberfläche zugänglich ist. Die überwiegenden inneren Oberflächen der Katalysatoren sind aber nicht zugänglich, wodurch ein großer Teil an möglicher Aktivität ungenutzt bleibt.

Um diesen Nachteil zu überwinden, beschreibt Laszlo in Helvetica Chimica Acta 70 (1987) 577 die nachträgliche Metallionenaktivierung von bereits säureaktivierten Montmorilloniten. So wird der kommerziell erhältliche, porenreiche Katalysator K10, der durch Säureaktivierung von Bentonit hergestellt wird, durch Ionenaustausch mit verschiedenen Metallsalzen modifiziert. Dazu wird das als Pulver in einer methanolischen Slurry vorliegende K10 mit Lösungen der Metallsalze für mehrere Stunden behandelt. Die Menge der verwendeten Metallionen ist so berechnet, daß diese in etwa 30- bis 40-fachem Überschuß, bezogen auf die Ionenumtauschfähigkeit des K10, vorliegen. Dann wird das Gemisch durch Filtration getrennt und der Katalysator salzfrei gewaschen und anschließend getrocknet. Besonders gute Effekte werden durch einen Ionenaustausch mit Aluminium- und Titan-Salzen erreicht, ein Austausch mit Eisensalzen führt nur in wenigen Fällen zu einer verbesserten Reaktivität des Katalysators.

Ein ähnliches Verfahren wird auch von Cativiela in Appl. Cat.

A 123 (1995) 273 angewendet. Cativiela calciniert die Katalysatoren noch zusätzlich bei Temperaturen um 550°C, um die Brönsted-Aktivität herabzusetzen. In dieser Durckschrift werden besonders mit Cer-Salzen gute Aktivitäten erzielt. Der Austausch mit Eisenionen zeigt jedoch keine besonderen Effekte.

Das bei diesen Aktivierungsmethoden angewendete Verfahren hat wenigstens zwei Nachteile. Zum einen besteht der Prozeß aus zwei voneinander unabhängigen Teilprozessen, nämlich die Säureaktivierung von Rohtonen und die anschließende Ionenumtauschreaktion. Zum zweiten muß die Ionenumtauschreaktion bei hohem Ionenüberschuß durchgeführt werden, was zwangsläufig zu hochbelasteten Abwasserströmen führt. Zusätzlich sind die für die Reinigung des Vorprodukts nach der Säureaktivierung und für das Waschen nach dem Ionenaustausch benötigten Waschwassermengen, sehr hoch, so daß dadurch große Mengen Abwasser anfallen.

Die EP-B 284 397 beschreibt ein Verfahren, bei dem der durch Ionenaustausch zu aktivierende Ton in einem vorgeschalteten Schritt mit Lithiumionen ausgetauscht und anschließend thermisch behandelt wird. Mit dem entstehenden Zwischenprodukt wird dann in einem zweiten Verfahrensschritt ein Ionenumtausch durchgeführt. Bevorzugt verwendete Metallionen dafür sind Aluminiumionen; Li-Tone mit eingetauschten Eisenionen zeigen keine verbesserte Aktivität im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, mit Metallionen modifizierte Katalysatoren herzustellen, wobei einfache Verfahrensschritte und geringe Abwasserströme gewährleistet werden sollten.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metall-

ionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Säureaktivierung in Anwesenheit der katalytisch wirksamen Metallionen durchführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen, katalytisch wirksamen Kationen enthaltenen Restlösung abtrennt.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Überraschenderweise stellte sich dabei heraus, daß bei einer Säureaktivierung von Schichtsilicaten in Anwesenheit der aktivierenden Ionen hochaktive Katalysatoren erhalten werden können. Dabei ist es nicht nötig, die Aktivierung und den Ionenaustausch in getrennten Verfahrensschritten durchzuführen. Völlig unerwartet reichen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bereits geringe Mengen an katalytisch wirksamen Ionen aus, wodurch die Prozeßkosten, aber auch die Umweltbelastung des Verfahrens auf ein Minimum reduziert werden kann. In bestimmten Fällen, wie z.B. bei der Aktivierung mit Eisen- oder Aluminiumionen, können die derart erhaltenen Ablaugen sogar als Fällungshilfsmittel bei der Reinigung von kommunalen Abwässern eingesetzt werden. Es stellte sich weiterhin heraus, daß die zur Modifikation verwendeten Metallionen in einem besonders hohen Aktivierungsgrad vorliegen, so daß die im Endprodukt vorliegende Metallionenmenge besonders gering gehalten werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Katalysatoren für protonenkatalysierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und Aminen, für die Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie für die Reinigung von Xylol und für lewissäure-katalysierte Reaktionen wie z.B. die Alkylierung von Aromaten.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Vergleichskatalysator

Ein vorgetrockneter bayerischer montmorillonithaltiger Rohton mit einer Ionenumtauschfähigkeit (IUF) von 80 mVal/100g wurde durch Salzsäurebehandlung aufgeschlossen.

Zur Bestimmung der Ionenumtauschfähigkeit (IUF) wird das zu untersuchende Schichtsilicat über einen Zeitraum von 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Material mit einem Überschuß an wäßriger 2N NH_4Cl -Lösung eine Stunde unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nach einer Standzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wird filtriert, worauf der Filterkuchen gewaschen, getrocknet und gemahlen und der NH_4 -Gehalt im Schichtsilicat durch Stickstoffbestimmung (CHN-Analysator der Fa. Leco) ermittelt wird. Der Anteil und die Art der ausgetauschten Metallionen wird im Filtrat durch ICP-Spektroskopie bestimmt.

Beim Aufschluß wurden 90,3 g des Rohtones mit einem Wassergehalt von 16,9 Gew.-% zusammen mit 250,7g Wasser und 87,5g 30%-iger Salzsäure in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler 8h bei Siedetemperatur behandelt. Danach wurde die Mutterlauge vom Produkt durch Filtration mittels einer Filternutsche abgetrennt und unter Verwendung von entmineralisiertem Wasser solange gewaschen, bis kein Chlorid mehr im Waschwasser nachweisbar war. Der gewaschene Filterkuchen wurde bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und anschließend vermahlen.

Das so erhaltene Produkt besaß eine BET-Oberfläche von 253 m^2/g (nach DIN 66131) und ein Porenvolumen von 0,403 ml/g (bestimmt durch Stickstoffadsorption und Auswertung der Adsorptionsisotherme nach der BJH-Methode - E.P. Barrett et al., J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 373). Die aus der BJH-Ableitung gewonnene Porenverteilungskurve zeigte eine Gauß'sche Vertei-

lung mit einem Maximum bei 5,5 nm. Das Material enthielt unter anderen folgende austauschfähige Metallionen:

| | |
|------------------|------------------|
| Fe ³⁺ | 1,0 mVal/100 g |
| Al ³⁺ | 11,4 mVal/100 g |
| Ce ³⁺ | < 0,1 mVal/100 g |

Beispiel 2

Eisenhaltiger Katalysator

Ein bayerischer montmorillonithaltiger Rohton mit einer IUF von 92 mVal/100g wurde analog zu Beispiel 1 aktiviert. Zusätzlich zu den in Beispiel 1 angegebenen Reagentien wurde dem Ansatz Eisenchlorid in Form einer konzentrierten FeCl₃-Lösung zugegeben. Für diesen Ansatz wurden eingesetzt:

| | |
|-------------------------------------------|---------|
| Rohton (17,2 Gew.-% H ₂ O) | 82,8 g |
| Wasser | 250,3 g |
| HCl (30 %-ig) | 50,0 g |
| FeCl ₃ -Lösung (2,5 mol Fe/kg) | 6,0 g |

Das so erhaltene Produkt besaß eine BET Oberfläche von 290 m²/g und ein Porenvolumen von 0,338 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 4,6 nm. Die Menge der austauschbaren Fe³⁺-Ionen lag bei 2,0 mVal/100 g.

Beispiel 3

Eisenhaltiger Katalysator

Das Beispiel 2 wurde unter Verwendung von 18,0 g FeCl₃-Lösung wiederholt:

Das derart erhaltene Produkt besaß eine BET Oberfläche von 400 m²/g und ein BJH-Porenvolumen von 0,491 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 4,7nm. Die Menge der austauschbaren Fe³⁺-Ionen lag bei 8,0 mVal/100 g.

Beispiel 4

Aluminiumhaltiger Katalysator

Das Beispiel 2 wurde unter Verwendung von 7,24 g AlCl₃ * 6 H₂O wiederholt.

Das derart erhaltene Produkt besaß eine BET Oberfläche von 315 m²/g und ein BJH-Porenvolumen von 0,425 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 3,3 nm. Das Produkt enthielt 18,0 mVal/100 g austauschbares Al³⁺.

Beispiel 5

Cerhaltiger Katalysator

Ein montmorillonithaltiger Rohton aus der Türkei wurde auf einen Wassergehalt von etwa 15 Gew.-% getrocknet und vermahlen. Das Material mit einem resultierenden Wassergehalt von 13,1 Gew.-% wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, aktiviert, wobei das Reaktionsgemisch mit Ce(NO₃)₃ * 6 H₂O angereichert wurde. Für diesen Ansatz wurden eingesetzt:

| | |
|--------------------------------------------------------|---------|
| Rohton (13,1 Gew.-% H ₂ O) | 86,3 g |
| Wasser | 254,6 g |
| HCl (30 Gew.-%ig) | 62,5 g |
| Ce(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O | 13,03 g |

Die Analyse des Produktes ergab eine BET-Oberfläche von 379 m²/g und ein BJH-Porenvolumen von 0,431 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 3,0 nm, das Produkt enthielt 5,1 mVal/100 g austauschbares Ce³⁺.

Beispiel 6

Umsetzung von Phenol mit Nonen

Das Alkylierungsbeispiel 11 der DE-A-1 271 682 wurde sinngemäß nachgearbeitet. In einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Thermometer, Magnetrührwerk und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 252,5 g (2,0 mol) Nonen, 235,3 g (2,5 mol) Phenol und 5,0 g Katalysator aus Beispiel 2 bzw. Beispiel 3 auf 90°C erhitzt. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wurde der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Hilfe einer 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Im Siedebereich von 159°C bis 181°C konnte das Alkylierungsprodukt Nonylphenol gewonnen werden.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, werden mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zum nicht-dotierten Katalysator (Bsp. 1) höhere Ausbeuten erreicht. Der engere Siedebereich für die Fe-modifizierten Katalysatoren weist auf ein einheitlicheres Produktspektrum und somit auf eine höhere Selektivität der Fe-haltigen Katalysatoren hin.

Tabelle I

Alkylierung von Phenol mit Nonen

| Katalysator | Produkt Siedebereich | Ausbeute |
|-------------|----------------------|----------|
| Bsp. 1 | 160 - 180°C | 35,3 % |
| Bsp. 2 | 165 - 175°C | 38,7 % |
| Bsp. 3 | 173 - 175°C | 41,2 % |

Beispiel 7

Umsetzung von Diphenylamin mit Nonen

42,5 g (0,25 mol) Diphenylamin wurde in einem 500 ml-Dreihalskolben auf etwa 150°C aufgeheizt und aufgeschmolzen. Zu der Schmelze wurden 5,0 g Katalysator und 44,2 g (0,35 mol) Nonen zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurden weitere 41,6 g (0,33 mol) Nonen zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur von 150°C beibehalten wurde. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wurde das Reaktionsgemisch vom Katalysator durch Filtration abgetrennt. Die Ausbeute an dialkyliertem Diphenylamin wurde infrarotspektroskopisch unter Verwendung der Formel

$$(\%) \text{ Dialkylat} = [\text{Log}(\text{ext@ } 820 \text{ cm}^{-1} / \text{ext@ } 743 \text{ cm}^{-1}) + 1,141] / 0,019;$$

ext@ Extinktion (absorbance) bei der angegebenen Wellenzahl

bestimmt. Hierbei wurde berücksichtigt, daß das Adsorptionsmaximum bei 820 cm^{-1} mit den dialkylierten Produkten, das Adsorptionsmaximum bei 743 cm^{-1} mit den monoalkylierten Produkten korrespondiert. Zur Bestimmung der Extinktion wurde das Reaktionsgemisch in einer Schichtdicke von $0,025\text{ mm}$ vermessen.

Tabelle II gibt die ermittelten Ausbeuten der Reaktion mit verschiedenen Katalysatoren wieder.

Tabelle II

Alkylierung von Diphenylamin mit Nonen

| Katalysator | Ausbeute Dinonyl-Diphenylamin (%) |
|-------------|--------------------------------------|
| Bsp. 1 | 27 |
| Bsp. 3 | 40 |
| Bsp. 4 | 37 |
| Bsp. 5 | 35 |

Das Beispiel belegt die verbesserte Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Diphenylaminalkylierung im Vergleich zum Stand der Technik.

Beispiel 8

Veresterung von Essigsäure und Ethanol

72,0 g Essigsäure und 55,2 g Ethanol wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Magnetrührer und Rückflußkühler vermischt. Von dem Gemisch wurden etwa 0,5 g entnommen, und der Säuregehalt wurde durch Titration mit 0,1N Natronlauge gegen Phenolphthalein bestimmt. Das Eduktgemisch wurde mittels eines Ölbadess auf 85°C erhitzt und nach Erreichen der Temperatur mit 1,26 g Katalysator (bezogen auf Trockensubstanz) beaufschlagt. Mit Zugabe des Katalysators wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt, die zur Ermittlung der Reaktionszeit diente. Im 30-Minuten-Rhythmus wurden nun mit einer Pipette je ca. 0,5 bis 1 g Proben gezogen. Die bei der Probenentnahme mitgerissenen geringen Katalysatormengen beeinflussen die Fortführung der Reaktion und die titrimetrische Säuremessung der Probe nicht wesentlich. Tabelle III zeigt die gemessenen Umsätze nach 30 und 60 Minuten Reaktionszeit.

Tabelle III

Veresterung von Ethanol und Essigsäure

| | Umsatz nach 30 min (%) | Umsatz nach 60 min (%) |
|--------|---------------------------|---------------------------|
| Bsp. 1 | 10 | 13 |
| Bsp. 2 | 20 | 28 |
| Bsp. 4 | 27 | 34 |

Beispiel 9

Dehydratisierung von Cyclohexanol

250 ml Cyclohexanol wurden zusammen mit 5 g gepulvertem Katalysator nach Beispiel 3 bzw. Beispiel 5 in einem Dreihalskolben mit aufgesetzter Vigraux-Kolumne und Destillationsbrücke zum Sieden gebracht. Die bei der Umsetzung entstehenden Produkte Cyclohexen und Wasser wurden kontinuierlich über die Destillationsbrücke dem Reaktionsraum entzogen. Die kondensierten Mengen an Wasser und Cyclohexen wurden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit erfaßt. Nachdem etwa 200 ml Cyclohexanol umgesetzt waren, wurden dem Reaktionsgefäß erneut 250 ml

Substrat zugesetzt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, ohne daß eine signifikante Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten war. Die Produktbildungsrate für den Katalysator nach Beispiel 3 betrug 1,9 ml/min für den Katalysator nach Beispiel 5 betrug sie 1,7 ml/min.

Dieses Beispiel belegt die konstant hohe Reaktivität der Katalysatoren für protonenkatalysierte Reaktionen.

Beispiel 10

Kontinuierliche Reinigung von Xylol

Ein Teil des nach dem Waschen des Produkts nach Beispiel 5 anfallenden Filterkuchens wurde bei 110°C getrocknet und vorsichtig zerstoßen. Aus den Bruchstücken wurde die Kornfraktion 0,25 mm bis 0,50 mm herausgesiebt. 5 ml dieser Bruchgranulate wurde in einen 10 ml-Rohrreaktor eingebracht, der über eine HPLC-Pumpe kontinuierlich mit technischem Xylol durchströmt wurde. Der Rohrreaktor wurde durch ein thermostatisierbares Ölbad auf 175°C erhitzt, wobei diese Temperatur während des Versuchs konstant gehalten wurde. Um eine Gasblasenbildung bei dieser Temperatur zu vermeiden, war zwischen dem Reaktor und den ebenfalls installierten Probennahmenventilen ein Rückdruckregler installiert, der den Arbeitsdruck im Reaktor konstant auf 30 bar regelte. Über die HPLC-Pumpe wurde nun ein LHSV-Wert (liquid hourly space velocity: Flüssig-Raumgeschwindigkeit) von 12h^{-1} eingestellt.

Das verwendete technische Xylol besaß einen Bromindex von 580 mg/100 g, bedingt durch ungesättigte aliphatische Verbindungen. An dem granulierten Katalysator wurden diese ungesättigten Verbindungen vermutlich durch eine lewissäure-katalysierte Alkylierungsreaktion derart umgesetzt, daß nach der Behandlung

des Rohmaterials der Bromindex auf Werte kleiner 2 mg/100 g fiel. Im Laufe der Zeit fand eine Deaktivierung des Katalysators statt, die den Bromindex des behandelten Xylols wieder ansteigen ließ. Nach Erreichen eines Bromindexes von 20 mg/100 g wurde nun die Erschöpfung des Katalysators definiert. Die Menge des während dieser Laufzeit umgesetzten Xylols ist ein direktes Maß für die Katalysatoraktivität. Unter Verwendung des granulierten Katalysators nach Beispiel 5 wurde eine Laufzeit von 18 Tagen erzielt, wobei insgesamt 25,86 l Xylol umgesetzt wurden. Im Vergleichstest mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator, dem Süd-Chemie Produkt Tonsil® CO 630 G, wurde eine Gesamtlaufzeit von 12 Tagen bei einem Xyloldurchsatz von 17,24 Liter während dieser Zeit erreicht.

Das Beispiel belegt somit eine deutliche Verbesserung der Katalysatoraktivität im Vergleich zum Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metallionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureaktivierung in Anwesenheit der katalytisch wirksamen Metallionen durchführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen, katalytisch wirksamen Kationen enthaltenden Restlösung abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureaktivierung in Gegenwart von Eisen-, Aluminium- und/oder Cerionen durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Schichtsilicate aus der Gruppe der Smektiten, Chlorite, Illite, Vermiculite der Serpentin-Kaolin-Gruppe, sowie der Sepiolith-Palygorskit-Gruppe verwendet, insbesondere Montmorillonit, Beidellit und Nontronit.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureaktivierung in Gegenwart der Aluminium- und/oder Eisenionen enthaltenden Ablauge aus einer früheren Säureaktivierung durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit den katalytisch wirksamen Metallionen belegten säureaktivierten Schichtsilicate wäscht, trocknet und calciniert.
6. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 erhältlichen Katalysatoren für protonen- oder lewis-säure-katalysierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung

von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und Aminen, für Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie für die Reinigung von Aromaten.